

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年4月3日 (03.04.2003)

PCT

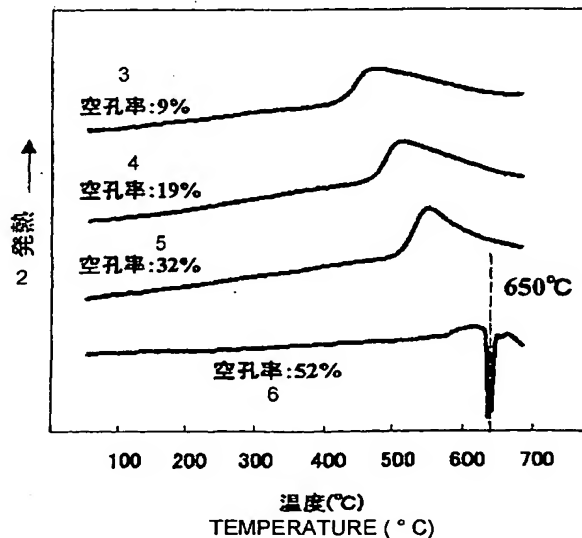
(10) 国際公開番号  
WO 03/027341 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C22C 1/04 都千代田区丸の内一丁目5番1号新丸の内ビルディング 6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02968
- (22) 国際出願日: 2002年3月27日 (27.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-292117 2001年9月25日 (25.09.2001) JP  
特願2001-292118 2001年9月25日 (25.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社先端技術インキュベーションセンター (CENTER FOR ADVANCED SCIENCE AND TECHNOLOGY INCUBATION, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 近藤 勝義 (KONDOH, Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒153-0041 東京都目黒区駒場4-6-1 東京大学先端科学技術研究センター Tokyo (JP). 相澤 龍彦 (AIZAWA, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒201-0004 東京都狛江市岩戸北2-5-5 Tokyo (JP). 荻沼 秀樹 (OGINUMA, Hideki) [JP/JP]; 〒158-0087 東京都世田谷区玉堤1-28-1 武蔵工業大学工学部機械工学科 Tokyo (JP). 湯浅 栄二 (YUASA, Eiji) [JP/JP]; 〒158-0087 東京都世田谷区玉堤1-28-1 武蔵工業大学工学部機械工学科 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: MAGNESIUM BASE COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: マグネシウム基複合材料



2...HEAT GENERATION  
3...POROSITY: 9 %  
4...POROSITY: 19 %

5...POROSITY: 32 %  
6...POROSITY: 52 %

(57) Abstract: A method for producing a magnesium base composite material, which comprises a step of compounding a matrix powder having Mg with a Si powder to provide a mixed powder, a step of packing a container with the mixed powder and apply a pressure to the powder so as to prepare a compact formed article having a porosity of 35 % or less, and holding the compact formed article at an elevated temperature in an inert gas atmosphere or in vacuum, to thereby form  $Mg_2Si$ . A magnesium base composite material produced by the above powder metallurgical method is suppressed in the growth of a magnesium crystal grain as a matrix or a  $Mg_2Si$  particle to a coarse one, and as a result, exhibits excellent mechanical properties such as strength and hardness.

[続葉有]

WO 03/027341 A1



OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

---

(57) 要約:

マトリックスのマグネシウムの結晶粒径および $Mg_2Si$ 粒子の粗大成長を抑制し、これによって強度・硬度等の機械的特性が高いマグネシウム基複合材料及びその製造方法の提供。 $Mg$ を有してなるマトリックス粉末と $Si$ 粉末とを配合して混合粉末を準備する工程；該混合粉末を容器に充填し加圧することで空孔率が35%以下の圧粉成形体を作製する工程；及び該圧粉成形体を不活性ガス雰囲気又は真空中で加熱保持して、 $Mg_2Si$ を生成する工程を有するマグネシウム基複合材料の製造方法により、上記課題を解決する。

## 明 細 書

## マグネシウム基複合材料

技術分野

本発明は、優れた機械的特性および耐食性を有するマグネシウム基複合材料、その前駆体であるマグネシウム基複合材料前駆体、及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

従来よりマグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ ) 粒子が分散したマグネシウム基複合材料に関する研究開発は、精力的に進められている。例えば、特開平6-81068号公報は、高Si含有のマグネシウム合金を半熔融状態で射出成形する際にマトリックスのMgとSiとの反応によって $Mg_2Si$ を合成し、この $Mg_2Si$ 粒子が分散したマグネシウム基複合材料の製造方法を開示している。

また、特開平8-41564号公報は、鑄造法による $Mg_2Si$ 粒子及びSiC粒子が分散したマグネシウム基複合材料を開示している。さらに、特開2000-17352号公報は、球状の $Mg_2Si$ 粒子が分散したマグネシウム基複合材料、及びその鑄造法による製法を開示している。

発明の開示

しかしながら、上述のマグネシウム基複合材料に関する製造方法はいずれも、鑄造法又は含浸法などの溶解法を基調としている。即ち、これらの方法は、マトリックスを構成するマグネシウム又はマグネシウム合金を一旦溶解させた後に、凝固・固化する工程を経ている。このため、マトリックスのマグネシウムの結晶粒径および $Mg_2Si$ 粒子の粗大成長が観察され、且つこれによる強度・硬度等の機械的特性の低下が観察される。

また、上述の溶解法を基調とする製法は、それ自体、消費エネルギー増加が避けられず、コスト面における課題を伴っていた。

本発明の目的は、マトリックスのマグネシウムの結晶粒径および $Mg_2Si$ 粒

子の粗大成長を抑制し、これによって強度・硬度等の機械的特性及び耐蝕性が高いマグネシウム基複合材料を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、上述の溶解法よりも低コストのマグネシウム基複合材料の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、上記目的の他に、又は上記目的に加えて、上記マグネシウム基複合材料の前駆体及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、鋭意検討の結果、従来の鑄造溶解法によらず、粉末冶金法を基本とするマグネシウム基複合材料の製造方法により、上記課題が解決できることを見出した。

本発明のある面において、本発明者らは、Mgを含むマトリックス粉末とSi粉末との混合粉末を圧粉成形する過程でMg粉末表面の酸化皮膜(MgO)を機械的に破壊・分断して活性なMg新生面をSi粉末との接触領域を増加させることでMgの融点以下の固相温度域で両者の反応が進行することを見出した。この知見に基づいて、Si粉末をMgを含むマトリックス粉末の表面及び／又は内部に分散させることで、Si粉末とMgを含むマトリックス粉末との間にはMgOが存在せず、両者が密着した状態となり、MgとSiとの反応がより容易に進行することを見出した。

具体的には、本発明者らは、以下の発明を見出した。

<1> マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合して混合粉末を準備する工程；該混合粉末を容器に充填し加圧することで空孔率が35%以下の圧粉成形体を作製する工程；及び該圧粉成形体を不活性ガス雰囲気又は真空中で加熱保持して、マトリックス粉末中のMgとSi粉末との反応によってマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)を生成する工程を有するマグネシウム基複合材料の製造方法。

<2> 上記<1>の方法において、Mg<sub>2</sub>Siは、マグネシウム基複合材料に分散されているのがよい。

<3> 上記<1>又は<2>の方法の準備工程において、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) は、36.6 / 63.4以下、好ましくは10 / 90以下であるのがよい。

<4> 上記<1>～<3>のいずれかの方法において、加熱を、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上で行うのがよい。

<5> 上記<1>～<4>のいずれかの方法において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ は、マグネシウム基複合材料を $100\text{wt}\%$ としたとき、 $3\text{wt}\%$ 以上、好ましくは $5\text{wt}\%$ 以上であるのがよい。

<6> マグネシウム ( $\text{Mg}$ ) を有してなるマトリックス粉末とシリコン ( $\text{Si}$ ) 粉末とを配合してなるマグネシウム基複合材料前駆体であって、該前駆体の空孔率が $35\%$ 以下であるマグネシウム基複合材料前駆体。

<7> 上記<6>において、前駆体が、示差走査熱量分析 ( $\text{DSC}$ ) 測定において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 由来の発熱ピークを $150\sim650^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $350\sim650^{\circ}\text{C}$ に有するのがよい。

<8> 上記<6>又は<7>において、前駆体は、( $\text{Si}$ 粉末の重量) / (マトリックス粉末中の $\text{Mg}$ の重量) が $36.6/63.4$ 以下であるのがよい。

<9> マグネシウム ( $\text{Mg}$ ) を有してなるマトリックス粉末とシリコン ( $\text{Si}$ ) 粉末とを配合してなるマグネシウム基複合材料前駆体であって、該前駆体は、示差走査熱量分析 ( $\text{DSC}$ ) 測定において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 由来の発熱ピークを $150\sim650^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $350\sim650^{\circ}\text{C}$ に有するマグネシウム基複合材料前駆体。

<10> 上記<6>において、前駆体は、( $\text{Si}$ 粉末の重量) / (マトリックス粉末中の $\text{Mg}$ の重量) が $36.6/63.4$ 以下であるのがよい。

<11> マグネシウム ( $\text{Mg}$ ) を有してなるマトリックス粉末とシリコン ( $\text{Si}$ ) 粉末とを配合して混合粉末を準備する工程；及び該混合粉末を容器に充填し加圧することで空孔率が $35\%$ 以下のマグネシウム基複合材料前駆体を作製する工程を有するマグネシウム基複合材料前駆体の製造方法。

<12> 上記<11>の方法の準備工程において、( $\text{Si}$ 粉末の重量) / (マトリックス粉末中の $\text{Mg}$ の重量) は、 $36.6/63.4$ 以下、好ましくは $10/90$ 以下であるのがよい。

<13> マグネシウム ( $\text{Mg}$ ) を有してなるマトリックス中にマグネシウムシリサイド ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) が分散してなるマグネシウム基複合材料であって、以

下のA) 及びB) から選ばれる少なくとも1種の特性を有するマグネシウム基複合材料:

A) 前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度 (Eスケール) が40以上105以下、好ましくは40以上95以下であるか、及び/又は前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度 (Eスケール) が前記マグネシウム基複合材料のマグネシウムシリサイドを除いた素地材料のロックウェル硬度 (Eスケール) よりも20以上80以下、好ましくは20以上40以下の値で大きい; 及び

B) 前記マグネシウム基複合材料の引張強度が100MPa以上350MPa以下、好ましくは100MPa以上280MPa以下であるか、及び/又は前記マグネシウム基複合材料の引張強度が前記素地材料の引張強度よりも20MPa以上100MPa以下、好ましくは20MPa以上50MPa以下の値で大きい。

<14> 上記<13>において、 $Mg_2Si$ は、マグネシウム基複合材料を100wt%としたとき、3wt%以上、好ましくは5wt%以上であるのがよい。

<15> マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス粉末とシリコン (Si) 粉末とを配合してSiがマトリックス粉末中に分散してなる複合粉末を準備する工程; 及び該複合粉末を不活性ガス雰囲気又は真空中で加熱保持してマグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ ) を生成する工程を有するマグネシウム基複合材料の製造方法。

<16> 上記<15>において、準備工程後に、前記複合粉末を容器に充填し加圧して圧粉成形体を作製する工程をさらに有し、該圧粉成形体を加熱保持してマグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ ) を生成する工程を有するのがよい。

<17> 上記<15>又は<16>において、 $Mg_2Si$ は、マグネシウム基複合材料に分散されているのがよい。

<18> 上記<15>~<17>のいずれかにおいて、準備工程は、a) 前記Si粉末と前記マトリックス粉末とを配合して配合粉末を得る工程; 及びb) 配合粉末を粉砕及び/又は圧着及び/又は破砕する工程を有するのがよい。

<19> 上記<18>において、準備工程は、b) 工程を複数回繰り返すのがよい。

<20> 上記<18>又は<19>において、準備工程の前記b)の工程を、粉砕機を用いて行うのがよい。

<21> 上記<20>において、粉砕機は、ボールメディアによる衝撃エネルギーを利用した機械的な粉砕処理能力を有するのがよい。

<22> 上記<20>又は<21>において、粉砕機は、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルからなる群から選ばれるのがよい。

<23> 上記<15>～<22>のいずれかにおいて、準備工程において、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) は、 $36.6/63.4$ 以下であるのがよい。

<24> 上記<15>～<23>のいずれかにおいて、加熱を、 $150^{\circ}\text{C}$ ～ $650^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150^{\circ}\text{C}$ 以上 $350^{\circ}\text{C}$ 以下で行うのがよい。

<25> 上記<15>～<24>のいずれかにおいて、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ は、マグネシウム基複合材料を $100\text{wt}\%$ としたとき、 $3\text{wt}\%$ 以上、好ましくは $5\text{wt}\%$ 以上であるのがよい。

<26> マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合してなり且つマトリックス粉末中にSi粉末が分散されてなるマグネシウム基複合材料前駆体。

<27> 上記<26>において、前駆体が、示差走査熱量分析(DSC)測定において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 由来の発熱ピークを $150\sim 650^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ に有するのがよい。

<28> 上記<26>又は<27>において、前駆体は、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が $36.6/63.4$ 以下であるのがよい。

<29> マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合してなるマグネシウム基複合材料前駆体であって、該前駆体は、示差走査熱量分析(DSC)測定において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 由来の発熱ピークを $150\sim 650^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 350^{\circ}\text{C}$ に有するマグネシウム基複合材料前駆体。

<30> 上記<29>において、前駆体は、(Si粉末の重量) / (マトリ

ックス粉末中のMgの重量)が36.6/63.4以下であるのがよい。

<31> マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合してSiがマトリックス粉末中に分散してなる複合粉末を準備する工程;及び該複合粉末を容器に充填し加圧してマグネシウム基複合材料前駆体を作製する工程を有するマグネシウム基複合材料前駆体の製造方法。

<32> 上記<31>において、準備工程は、a) Si粉末とマトリックス粉末とを配合して配合粉末を得る工程;及びb) 配合粉末を粉碎及び/又は圧着及び/又は破碎する工程を有するのがよい。

<33> 上記<32>において、準備工程は、b)を複数回繰り返すのがよい。

<34> 上記<32>又は<33>において、準備工程のb)の工程を、粉碎機を用いて行うのがよい。

<35> 上記<34>において、粉碎機は、ボールメディアによる衝撃エネルギーを利用した機械的な粉碎処理能力を有するのがよい。

<36> 上記<34>又は<35>において、粉碎機は、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルからなる群から選ばれるのがよい。

<37> 上記<31>~<36>のいずれかにおいて、準備工程において、(Si粉末の重量)/(マトリックス粉末中のMgの重量)は、36.6/63.4以下であるのがよい。

<38> マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス中にマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)が分散してなるマグネシウム基複合材料であって、以下のA)及びB)から選ばれる少なくとも1種の特性を有するマグネシウム基複合材料:

A) 前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度(Eスケール)が40以上105以下、好ましくは40以上95以下であるか、及び/又は前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度(Eスケール)が前記マグネシウム基複合材料のマグネシウムシリサイドを除いた素地材料のロックウェル硬度(Eスケール)よりも20以上80以下、好ましくは20以上40以下の値で大きい;及び

B) 前記マグネシウム基複合材料の引張強度が100MPa以上350MPa



以下、好ましくは100MPa以上280MPa以下であるか、及び／又は前記マグネシウム基複合材料の引張強度が前記素地材料の引張強度よりも20MPa以上100MPa以下、好ましくは20MPa以上50MPa以下の値で大きい。

<39> 上記<38>において、 $Mg_2Si$ は、前記マグネシウム基複合材料を100wt%としたとき、3wt%以上、好ましくは5wt%以上であるのがよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、Mgを有してなるマトリックス粉末とシリコンSi粉末とが均一に交じり合った混合粉末の模式図である。

図2は、ある空孔率を有する圧粉成形体の示差熱量分析(DSC)の測定結果を示すグラフである。

図3は、シリコンSi粉末がMgを有してなるマトリックス粉末中に分散してなる、本発明の複合粉末の模式図である。

図4は、本発明の複合粉末の光学顕微鏡による観察像を示す図である。

図5は、3つの試料のDSC測定の結果を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、ある面において、上述のように、マトリックス粉末に含まれるMgの表面に存在した酸化膜、即ちMgOを存在させることなく、MgとSi粉末とを密着させる状態を調整し、MgとSiとの反応がより容易に進行することによる特徴がある。

なお、本発明のある面について、マグネシウム基複合材料前駆体の製造方法、得られた前駆体、前駆体からのマグネシウム基複合材料の製造方法、及び得られたマグネシウム基複合材料の順で説明する。また、本発明の他の面についても、上記と同様の順序で説明する。

#### <マグネシウム基複合材料前駆体の製造方法A>

本発明のある面のマグネシウム基複合材料前駆体（以降、特記しない限り「前

駆体」と略記する)の製造方法は、混合粉末の準備工程と該混合粉末を加圧して前駆体を作製する工程とを有する。

混合粉末の準備工程において、マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合して混合粉末を準備する。

Mgを有してなるマトリックス粉末は、粉塵爆発等に対する防爆の観点から粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の粉末を用いるのが好ましい。この点を満たせば、Mgを有してなるマトリックス粉末の形態は、特に限定されないが、例えば粉末、チップ、又は塊状小片等の形態であるのがよい。

また、Mgを有してなるマトリックス粉末には、Mgを含む合金、又はMgのみからなるものが含まれる。

Mgを有してなるマトリックス粉末が合金である場合、Mg以外に含まれるものとして、Al、Zn、Mn、Zr、Ce、Li及びAg等を挙げることができるが、これらに限定されない。

Si粉末は、圧粉成形体又は前駆体の作製工程において、Mgを有してなるマトリックス粉末との機械的な結合を向上させる点で、その粒径が $10\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ であるのがよい。

準備工程において、Siの重量とマトリックス粉末中に含まれるMgの重量との比、即ち(Si粉末の重量)/(マトリックス粉末中のMgの重量)が、 $36.6/63.4$ 以下であるのがよい。Siの添加量が $36.6$ 重量%を越えると、理論上、マトリックス粉末中のMgがすべて $\text{Mg}_2\text{Si}$ となる(即ち、マトリックスとしてのMgが残存しなくなる)。この場合に得られる材料は、強度が著しく低く、所望の特性を有しない。したがって、(Si粉末の重量)/(マトリックス粉末中のMgの重量)が、 $36.6/63.4$ 以下、好ましくは、機械的特性および被削性の観点から、 $10/90$ 以下であるのがよい。

上記のMgを有してなるマトリックス粉末とシリコンSi粉末とを配合して混合粉末を準備する。混合する際には、従来から用いられている混合粉碎機を使用することができる。例えば、V型ミキサー又はボールミルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。

混合は、種々の環境下、例えば大気中で行うことができる。望ましくは、微粒

子を用いる場合、混合容器の中に窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを充填することにより、混合過程での粉末表面の酸化を防止するのがよい。

上記混合を行うことにより、図1に示すように、Mgを有してなるマトリックス粉末とシリコンSi粉末とが均一に交じり合った混合粉末を得ることができる。

次いで、得られた混合粉末を容器に充填し加圧することで空孔率が35%以下のマグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体を作製する。

前駆体又は圧粉成形体を得るための圧粉固化する方法として、従来の粉末冶金法で用いられているプロセスを適用することができる。例えば、容器に混合粉末を充填して冷間等圧成形(CIP)する方法；又は金型に粉末を充填した状態で上下パンチにより圧縮することで圧粉体を創製する方法；などを挙げることができるが、これらに限定されない。

得られた前駆体又は圧粉成形体は、その空孔率が35%以下、好ましくは20%以下であるのがよい。空孔率をこの値とする意義は、次のような作用によるものと考えられる。即ち、マトリックス粉末の表面は一般に、酸化皮膜(MgO)で覆われている。このMgOは他の酸化物に比べて生成自由エネルギーが小さく安定であるため、このMgO表面皮膜がMgとSi粉末との反応を抑制する。そのため、従来法ではMgの融点(650℃)以上に加熱してMgの液相を生成する工程を設け、その後に、マトリックス粉末中のMgとSi粉末との反応を促進させてMg<sub>2</sub>Siを合成していた。この昇温工程において、鑄造溶解法と同様のマトリックスおよびMg<sub>2</sub>Siの粒径粗大成長の問題が生じていた。

一方、本発明は、前駆体又は圧粉成形体を作製する工程において、その空孔率が35%以下になるように、混合粉末を加圧する。この工程において、粉末同士の粒子再配列による表面摩擦および粒子の塑性変形によってMgO表面皮膜が機械的に分断・破壊され、その部分に活性なMgマトリックスの新生面が出現する。このMg新生面は、その後に、昇温加熱することで、Si粉末と反応してMg<sub>2</sub>Siを合成する。ここで、空孔率の値が低ければ低いほど、Mg新生面の面積が多くなり、ひいてはMg<sub>2</sub>Siの合成温度がより低温側に移行する。したがって、前駆体又は圧粉成形体の空孔率はより低いことが好ましく、より好ましくは20%以下であるのがよい。なお、逆に、前駆体又は粉末成形体の空孔率が大きす

ぎると、MgO皮膜の破壊が十分でないため、Mg新生面の形成領域が小さくなる。その結果、Mg<sub>2</sub>Siの合成温度がより高温側、例えばMgの融点以上の液相領域に移行せざるを得なくなり、粗大なMg<sub>2</sub>Si粒子の形成を伴うこととなる。

<マグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体A>

本発明のある面のマグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体は、上述の空孔率を有する。この空孔率は、次のように測定することができる。

まず、上記前駆体又は圧粉成形体を構成する元素の密度と組成・成分から真密度(A)を求めておく。また、得られた上記前駆体又は圧粉成形体について、JIS R1643に準拠して、その密度(B)を測定する。このA及びBを用いて、空孔率(V)を次の式Iにより求めることができる。

$$V = 100 - \{100 \times (B/A)\} \quad (\text{式I})$$

なお、本明細書において、「空孔率」とは、特記しない限り、この測定方法により求められる値をいう。

また、本発明のマグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体は、示差走査熱量分析(DSC)による測定において、150～650℃、好ましくは350～650℃において、発熱ピークを有するのがよい。

一例として、空孔率を変化させた条件で調製した本発明の前駆体又は圧粉成形体を示差熱量分析(DSC)によって測定した結果を図2に示す。空孔率が9%、19%及び32%である前駆体は、上述の範囲、即ち150～650℃、好ましくは350～650℃に発熱ピークを有し、吸熱ピークは観察されない。なお、後述するが、この発熱ピークで、MgとSiとの固相状態での反応により、Mg<sub>2</sub>Siが合成されている。

一方、空孔率が52%である前駆体は、Mgの融点(650℃)においてMgの液相出現による吸熱ピークが観察される。なお、この場合、液相状態においてMg<sub>2</sub>Siが合成されている。

前駆体又は圧粉成形体の空孔率が低下するにつれて最高発熱量を伴う温度(発熱ピークの温度)、即ちMg<sub>2</sub>Siの合成開始温度が低温側に移行する。最高発熱量を伴う温度(発熱ピークの温度)がMgの融点(650℃)よりも低いこと

は、合成反応が固相状態で完了していることを意味する。

#### <前駆体からのマグネシウム基複合材料の製造方法A>

上述の前駆体又は圧粉成形体を加熱することにより、マトリックス粉末中のMgとSi粉末との反応によって $Mg_2Si$ が生成し、本発明のマグネシウム基複合材料が得られる。

加熱雰囲気は、特に限定されないが、マトリックス（前駆体又は圧粉成形体）中のMg又はMg含有合金の酸化を抑制する目的から、窒素又はアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、もしくは真空中とするのがよい。

加熱温度は、図2の結果からもわかるように、 $150^{\circ}C$ 以上、好ましくは $350^{\circ}C$ 以上、より好ましくは $450^{\circ}C$ 以上とするのがよい。なお、比較的短時間で $Mg_2Si$ を合成させるためには、加熱温度を $450^{\circ}C$ 以上とするのが望ましい。

このことより、本発明は、圧粉成形の際に、表面酸化皮膜（ $MgO$ ）を機械的に分断及び／又は破壊し、その結果、従来の製法の温度域よりも低い温度域、即ち $650^{\circ}C$ よりも低い温度域で、 $Mg_2Si$ を合成することができる。

#### <マグネシウム基複合材料A>

このようにして得られた $Mg_2Si$ は、次の特性を有する。

$Mg_2Si$ の粒径は、 $10 \sim 200 \mu m$ であり、該 $Mg_2Si$ 粒子は、得られたマグネシウム基複合材料に分散された状態で形成される。

また、一般的に、 $Mg_2Si$ は、熱膨張率がマグネシウムよりも小さく、高剛性・高硬度を有し、しかも低比重で耐熱性・耐食性に優れている。

したがって、上記 $Mg_2Si$ の特性を有することから、得られた本発明のマグネシウム基複合材料は、優れた特性、例えば機械的特性および耐食性、を有する。これらの優れた特性を有する複合材料は、その中に含まれる $Mg_2Si$ が、複合材料 $100 wt\%$ であると、 $3 wt\%$ 以上、好ましくは $5 wt\%$ 以上であるのがよい。

特に、本発明の複合材料は、以下に記載するA)及びB)のうちのいずれか1種の特性又は2種以上の特性を種々組合せた特性を有する。

即ち、A) i) 前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度（Eスケール）が40以上105以下、好ましくは40以上95以下であるか、及び／又はii)

前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度（Eスケール）が前記マグネシウム基複合材料からマグネシウムシリサイドを除いた素地材料のロックウェル硬度（Eスケール）よりも20以上80以下、好ましくは20以上40以下の値で大きい；及び

B) i) 前記マグネシウム基複合材料の引張強度が100MPa以上350MPa以下、好ましくは100MPa以上280MPa以下であるか、及び／又は ii) 前記マグネシウム基複合材料の引張強度が前記素地材料の引張強度よりも20MPa以上100MPa以下、好ましくは20MPa以上50MPa以下の値で大きい。

より具体的には、本発明の複合材料は、Aに関してはA-i)、A-ii)、A-iii)を満たし且つA-iiii)を満たす、いずれかの特性を有するか、及び／又は、Bに関してはB-i)、B-ii)、B-iii)を満たし且つB-iiii)を満たす、いずれかの特性を有する。また、本発明の複合材料は、Aに関してのいずれかの特性とBに関してのいずれかの特性とを同時に満たす特性を有することもある。

#### <マグネシウム基複合材料前駆体の製造方法B>

本発明の他の面のマグネシウム基複合材料前駆体（以降、特記しない限り「前駆体」と略記する）の製造方法は、複合粉末の準備工程と該複合粉末を加圧して前駆体を作製する工程とを有する。

複合粉末の準備工程において、マグネシウム（Mg）を有してなるマトリックス粉末とシリコン（Si）粉末とを配合してSiがマトリックス粉末中に分散してなる複合粉末を準備する。

Mgを有してなるマトリックス粉末及びSi粉末の粒径及び形状は、特に限定されない。なぜならば、後述するように、両者の混合粉末を機械的に粉砕・混合・圧着を繰り返す工程を設ければ、粗大な粉末又は小片試料であっても、MgとSi粉末とを密着させる状態を形成することができるからである。但し、Mgを有してなるマトリックス粉末は、その粒径が粉塵爆発等に対する防爆の観点から粒径が10μm以上の粉末を用いるのがよい。また、Mgを有してなるマトリックス粉末の粒径は、流動性の点及び／又は均一な密度分布を有する圧粉成形体

(前駆体)を形成する点で、 $50\mu\text{m}$ 以上 $700\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であるのがよい。さらに、Mgを有してなるマトリックス粉末の形態は、特に限定されず、例えば粉末、チップ、又は塊状小片等の形態とすることができる。

また、Mgを有してなるマトリックス粉末には、Mgを含む合金、又はMgのみからなるものが含まれる。

Mgを有してなるマトリックス粉末が合金である場合、Mg以外に含まれるものとして、Al、Zn、Mn、Zr、Ce、Li及びAg等を挙げることができるが、これらに限定されない。

より具体的には、Mgを有してなるマトリックス粉末として、AZ31、AZ91などを用いることができる。

Si粉末の粒径及び形状は、上述のように、特に限定されない。但し、その粒径が $10\sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ であるのがよい。また、その形状は、球状、粉末の他に、チップ、小片、塊状などであるのがよい。

準備工程において、Siの重量とマトリックス粉末中に含まれるMgの重量との比、即ち (Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が、 $36.6/63.4$ 以下であるのがよい。Siの添加量が36.6重量%を越えると、理論上、マトリックス粉末中のMgがすべて $\text{Mg}_2\text{Si}$ となる (即ち、マトリックスとしてのMgが残存しなくなる)。この場合に得られる材料は、強度が著しく低く、所望の特性を有しない。したがって、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が、 $36.6/63.4$ 以下、好ましくは、機械的特性および被削性の観点から、 $10/90$ 以下であるのがよい。

上記のMgを有してなるマトリックス粉末とシリコンSi粉末とを配合してSiがマトリックス粉末中に分散してなる複合粉末を準備する。

ここで、準備工程は、a) Si粉末とマトリックス粉末とを配合して配合粉末を得る工程；及びb) 得られた配合粉末を粉砕及び／又は圧着及び／又は破碎する工程を有するのがよい。さらに、このb) 工程を複数回繰り返すのがよい。

また、b) 工程は、粉砕機を用いて行うのがよい。粉砕機は、ボールメディアによる衝撃エネルギーを利用した機械的な粉砕処理能力を有するのがよく、例え

ば回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルからなる群から選ばれるのがよい。このような機械的な粉碎・混合・圧着・破碎を行うことにより、Si粉末を微細に粉碎してマトリックス粉末中に分散させることができる。また、これにより、Si粒子の比表面積が増加し且つMgとの接触領域を増加させることができ、SiとMgとの反応をさらに促進することができる。

図3は、この準備工程によって得られた複合粉末試料の模式図であり、図4は、準備工程によって実際に得られた複合粉末試料の光学顕微鏡による観察像である。

図3は、Si粒子がマトリックス中に分散していることを示している。同様に、図4も、Si粒子（白色）がマトリックス（黒の背景）中に分散していることがわかる。

なお、準備工程は、種々の環境下、例えば大気中で行うことができる。酸化抑制の観点から、望ましくは、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うのがよい。

次いで、得られた複合粉末を容器に充填し加圧して圧粉成形体又はマグネシウム基複合材料前駆体を作製する。

前駆体又は圧粉成形体を得るための圧粉固化する方法として、従来の粉末冶金法で用いられているプロセスを適用することができる。例えば、容器に混合粉末を充填して冷間等圧成形（CIP）する方法；又は金型に粉末を充填した状態で上下パンチにより圧縮することで圧粉体を創製する方法；などを挙げることができるが、これらに限定されない。

充填加圧工程の際の圧力は、 $4\text{ t/cm}^2$ 以上 $8\text{ t/cm}^2$ 以下であるのがよい。圧力の上限についての理由は次による。即ち、圧力を高くしても、最終的に得られる複合材料の密度の上昇における効果が少ない。また、圧力を高くすると、用いる金型と成形体との間で凝着が生じ、金型の寿命を低下させるため、好ましくない。

<マグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体B>

上記の準備工程及び充填・加圧工程により、本発明のマグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体を形成することができる。

本発明のマグネシウム基複合材料前駆体又は圧粉成形体は、示差走査熱量分析



(DSC) による測定において、 $150 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 350^{\circ}\text{C}$ において、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ の合成反応に伴う発熱ピークが観察されるのがよい。

一例として、以下の3つの試料のDSC測定結果を図5に示す。1) Mgを有してなるマトリックス粉末として純Mg (粒径： $111\mu\text{m}$ ) 63.4g；及びSi粉末 (粒径： $38\mu\text{m}$ ) 36.6gとをボールミルで2時間粉砕・混合・圧着・破碎させることで、微細なSi粒子がMg粉末の素地 (マトリックス) 中に分散した複合粉末が得られる。この粉末を圧粉成形することなく粉末状態のままを本発明の試料とした。2) 1) と同じ成分を単に混合し、圧力 $5.8\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧して得られた試料 (空孔率：9%)。3) 1) 及び2) と同じ成分を単に混合し、圧力 $1.8\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧して得られた試料 (空孔率：52%)。

図5から、1) の試料は、圧粉成形しない粉末状態であるにも関わらず、 $150^{\circ}\text{C}$ 付近から $200^{\circ}\text{C}$ 付近に、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ の合成反応に伴う発熱ピークが観察された。一方、2) の試料は、 $500^{\circ}\text{C}$ 付近に $\text{Mg}_2\text{Si}$ の合成反応に伴う発熱ピークが観察された。また、3) は $650^{\circ}\text{C}$  (Mgの融点) でMgの融点に伴う吸熱ピークが観察された。これから、1) の試料は、Mgの融点以下であって、2) の試料よりも著しく低温側で $\text{Mg}_2\text{Si}$ が合成されることがわかる。

#### <前駆体からのマグネシウム基複合材料の製造方法B>

上述の前駆体又は圧粉成形体を加熱することにより、マトリックス粉末中のMgとSi粉末との反応によって $\text{Mg}_2\text{Si}$ が生成し、本発明のマグネシウム基複合材料を得ることができる。

加熱雰囲気は、特に限定されないが、マトリックス (前駆体又は圧粉成形体) 中のMg又はMg含有合金の酸化を抑制する目的から、窒素又はアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、もしくは真空中とするのがよい。

加熱温度は、上述の図5のDSC結果からもわかるように、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上 $350^{\circ}\text{C}$ 以下とするのがよい。比較的短時間で $\text{Mg}_2\text{Si}$ を合成させるためには、加熱温度を $200^{\circ}\text{C}$ 以上とするのが望ましい。

なお、前駆体又は圧粉成形体の形状及び寸法によって、ある温度である時間保持することが好ましい。特に、加熱工程の際、前駆体又は圧粉成形体の表層部と内部との温度差による $\text{Mg}_2\text{Si}$ 粒子の不均一生成が生じないようにするのが好

ましい。一方、保持時間を長くすることによる $Mg_2Si$ 粒子及び $Mg$ 結晶粒の粗大成長を抑えるのが好ましい。保持時間は、前駆体又は圧粉成形体の形状及び寸法によって依存するが、1分以上であって、30分以下であるのがよい。

本発明のマグネシウム基複合材料において、必要に応じて温間鍛造法や温間押出法といった塑性加工工程をさらに有するのがよい。これにより材料中の空孔が閉鎖され、複合材料の密度を増加させて機械的特性をさらに向上させることが可能である。具体的には、上記の加熱工程直後の複合材料を直接、温間塑性加工を施す方法；及び加熱工程後の複合材料を再度加熱後、温間塑性加工を施す方法などを挙げることができる。但し、経済性の観点からは前者の方法は有利である。

#### <マグネシウム基複合材料B>

このようにして得られた $Mg_2Si$ は、次の特性を有する。

$Mg_2Si$ の粒径は、 $10 \sim 200 \mu m$ であり、該 $Mg_2Si$ 粒子は、得られたマグネシウム基複合材料に分散された状態で形成される。

また、一般的に、 $Mg_2Si$ は、熱膨張率がマグネシウムよりも小さく、高剛性・高硬度を有し、しかも低比重で耐熱性・耐食性に優れている。

したがって、上記 $Mg_2Si$ の特性を有することから、得られた本発明のマグネシウム基複合材料は、優れた特性、例えば機械的特性および耐食性、を有する。これらの優れた特性を有する複合材料は、その中に含まれる $Mg_2Si$ が、複合材料100wt%であると、3wt%以上、好ましくは5wt%であるのがよい。

特に、本発明の複合材料は、上述と同様に、上記A)及びB)のうちのいずれか1種の特性又は2種以上の特性を種々組合せた特性を有する。

なお、本発明において、引張強度は、JIS規格に準拠する方法で測定することができる。また、引張強度は、実施例で後述する方法で測定することもできる。即ち、引張強度は、試験試料として直径： $\phi 3.5 mm$ 、平行部： $14 mm$ の試験片を用意し、この試験片を10 t o nオートグラフに装着して変位速度0.5 mm/分で引張荷重を付与して引張試験を行い、試験片が破断した際の荷重を試料の破断面積で除した値を引張強度として測定することもできる。

本発明の製造方法、即ち粉末冶金法を用いることにより、 $Mg$ の液相を出現させることなく、固相状態において $Mg_2Si$ の合成が可能である。その結果、マ

マトリックスのMgは微細結晶粒を有し、かつMg<sub>2</sub>Siも微細にマトリックス中に分散することで、上記の優れた特性、例えば優れた機械的特性および耐食性、を有するマグネシウム基複合材料を経済性よく調製することができる。

なお、得られた複合材料と、前駆体又は圧粉成形体とでは、Mgの液相状態を経ない工程で作製されるなどの理由から、その寸法変化が小さい。したがって、前駆体と複合材料（即ち最終製品）との寸法変化が小さいということは、従来法と異なり、これを利点として挙げることもできる。

### 実施例

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

#### （実施例1）

出発原料として純Mg粉末（平均粒径：112μm）90重量部とSi粉末（平均粒径：64μm）10重量部とを準備した。双方を配合した後、ボールミルを用いて均一に混合して、混合粉末を得た。得られた混合粉末を直径34mmの円形金型に充填し、面圧2～7t/cm<sup>2</sup>の範囲内で荷重を付与して圧粉成形体A-1～A-7を作製した。

圧粉成形体A-1～A-7とは別個に、次のような管状炉を準備した。即ち、窒素ガス（ガス流量：3dm<sup>3</sup>/min）を流入した管状炉であって、その炉内温度を580℃に管理した状態の管状炉を準備した。この管状炉に上述で得られた圧粉成形体A-1～A-7を挿入して15分間加熱保持した後、直ちに粉末鍛造法によって相対密度99%以上に固化してマグネシウム基複合材料B-1～B-7を得た。なお、粉末鍛造法の条件は、金型温度：250℃；及び面圧：8t/cm<sup>2</sup>であり、固化体と金型との凝着防止の観点から金型壁面には水溶性潤滑剤を塗布した。

表1に、上記で得られた圧粉成形体A-1～A-7及びマグネシウム基複合材料B-1～B-7の特性を示す。表1において、「空孔率」は、上述した方法により算出した値である。また、表1には、D.S.C測定によって得られたMg<sub>2</sub>Siの反応合成開始温度（表1中、単に「反応開始温度」と表記）、Mg液相の有

無、及びマグネシウム基複合材料B-1～B-7の機械的特性（硬度、引張り強さ及び破断伸び）も示す。

なお、「Mg液相の有無」は、DSC測定結果において650℃付近に吸熱ピークがあるか否かにより観察した。即ち、吸熱ピークがある場合、Mgの液相出現時の潜熱によるものであり、「Mg液相」が「有り」とした。

また、硬度、引張り強さ及び破断伸びの測定は、それぞれ以下のように行った。

#### <硬度の測定>

荷重0.49Nのもとでマイクロビッカース硬度計によって硬さ測定を行った。

#### <引張り強さの測定>

試験試料として、直径： $\phi$ 3.5mm、平行部：14mmの試験片を用意した。この試験片を10tonオートグラフに装着して変位速度0.5mm/分で引張荷重を付与して引張試験を行った。試験片が破断した際の荷重を試料の破断面積で除した値を引張強度とした。

#### <破断伸びの測定>

破断伸びは、引張試験過程でチャート紙上に採取される荷重－変位曲線において一定の傾きを有した直線から離れた領域（塑性変形域）での最大変位量から算出した。

表1. 圧粉成形体A-1~7及び複合材料B-1~7の特性

Run No.	圧粉成形体	空孔率 (%)	反応開始温度 (°C)	Mg液相の 有無	複合材料	機械的特性		
						硬度Hv	引張り強さ(MPa)	破断伸び (%)
1	A-1	9.2	423	なし	B-1	123	267	4.4
2	A-2	15.3	452	なし	B-2	120	262	4.8
3	A-3	24.8	484	なし	B-3	118	260	4.9
4	A-4	29.5	496	なし	B-4	114	258	4.2
5	A-5	33.2	511	なし	B-5	112	251	3.8
6	A-6	38.9	535	有り	B-6	107	202	2.1
7	A-7	42.2	541	有り	B-7	104	197	1.7

圧粉成形体A-1～5は、本発明にしたがった空孔率を有し、これを用いることにより、Mgの液相を出現させることなく固相状態で $Mg_2Si$ を形成することができた。また、その結果、微細な $Mg_2Si$ がマグネシウム素地中に分散した複合材料B-1～5が得られ、該材料は、表1に示されるように、優れた機械的特性を有することを確認した。

一方、圧粉成形体A-6及び7は、本発明の規定外の空孔率を有し、これを用いて複合材料を形成すると、 $Mg_2Si$ が固相状態のみならず液相状態でも形成される。したがって、粗大な $Mg_2Si$ が形成された複合材料B-6及び7が得られ、それにより複合材料B-6及び7の機械的特性は、表1にあるように、著しく低下したものであった。

#### (実施例2)

出発原料として、AZ91D マグネシウム合金粉末（平均粒子径： $61\mu m$ ；公称組成： $Mg-9Al-1Zn/mass\%$ ）85重量部とSi粉末（平均粒径： $64\mu m$ ）15重量部とを準備した。双方を配合した後、ボールミルを用いて均一に混合して、混合粉末を得た。得られた混合粉末を直径 $11.3mm$ の円形金型に充填し、面圧 $5t/cm^2$ の荷重を付与して圧粉成形体A-8を作製した。この空孔率を測定したところ、本発明が規定する範囲を満足する $12.3\%$ であった。

得られた圧粉成形体A-8を、窒素ガス（ガス流量： $2dm^3/min$ ）を流入した管状炉の中で、表2記載の各加熱温度で30分間加熱・保持し、その後炉内で常温まで冷却して複合材料B-8～B-14を得た。この材料B-8～14に関して、光学顕微鏡による組織観察およびX線回折を行うことにより、 $Mg_2Si$ の合成の有無及びSiの残存状況を確認した。この結果も表2に示す。

表 2. 圧粉成形体 A-8 及び複合材料 B-8~14 の特性

Run No.	圧粉成形体	加熱温度 (°C)	複合材料	Mg <sub>2</sub> Si の有無	Si の残存状況
8	A-8	375	B-8	有り	なし
9	A-8	430	B-9	有り	なし
10	A-8	500	B-10	有り	なし
11	A-8	565	B-11	有り	なし
12	A-8	600	B-12	有り	なし
13	A-8	200	B-13	なし	有り
14	A-8	330	B-14	なし	有り

複合材料 B-8~B-12 からわかるように、適正な温度域で加熱することによって、Mg と Si との反応が進行して Mg<sub>2</sub>Si が合成されることを確認した。また、これらの材料において、添加した Si 粉末は全て Mg との反応に寄与し、その結果、Si 粉末は、Mg<sub>2</sub>Si 合成反応後に材料中に残存しないことを確認した。

一方、複合材料 B-13 及び B-14 からわかるように、適正な加熱温度域よりも低い温度域とすると、Mg と Si との反応が進行せず、Mg<sub>2</sub>Si が合成されないことを確認した。また、複合材料 B-13 及び B-14 は、Si 粉末が残存していることを確認した。

### (実施例 3)

出発原料として純 Mg 粉末（平均粒径：112 μm）と Si 粉末（平均粒径：64 μm）とを準備し、表 3 に示す配合組成となるように両者を混合し、混合粉末を得た。得られた混合粉末を直径 11.3 mm の円形金型に充填し、面圧 6 t/cm<sup>2</sup> の荷重を付与して圧粉成形体 A-9~A-15 を作製した。これら成形体 A-9~A-15 の空孔率を測定したところ、いずれも本発明が規定する範囲を満足する 8.9~11% であった。

得られた圧粉成形体 A-9~A-15 を、窒素ガス（ガス流量：2 dm<sup>3</sup>/min）を流入した管状炉であって、炉内温度を 580℃ に管理した管状炉に挿入して、30 分間加熱・保持し、その後炉内で常温まで冷却して複合材料 B-15~B-21 を得た。この材料 B-15~21 に関して、外観を観察すると共に、

X線回折測定により、材料を構成する元素及び化合物を同定した。この結果も表3に示す。

表3. 圧粉成形体A-9~15及び複合材料B-15~21の特性

Run No.	配合組成 (mass%)		圧粉成形体	複合材料	X線回折結果	外観
	Si	Mg				
15	5	95	A-9	B-15	Mg <sub>2</sub> Si, Mg	良好な固化体
16	12	88	A-10	B-16	Mg <sub>2</sub> Si, Mg	良好な固化体
17	18	82	A-11	B-17	Mg <sub>2</sub> Si, Mg	良好な固化体
18	27	73	A-12	B-18	Mg <sub>2</sub> Si, Mg	良好な固化体
19	34	66	A-13	B-19	Mg <sub>2</sub> Si, Mg	良好な固化体
20	39	61	A-14	B-20	Mg <sub>2</sub> Si, Si	搬送時に欠損
21	44	56	A-15	B-21	Mg <sub>2</sub> Si, Si	搬送時に欠損

出発原料のMgとSiとの配合比をある適正值にすること（A-9~13）により、良好な形状及び外観を有する複合材料であってMg<sub>2</sub>Si及びMgを含有する複合材料（B-15~19）が得られる一方、配合比が適正值でない場合（A-14及び15）、Mg<sub>2</sub>Si及びSiを含有する材料であって十分な強度が有さず搬送時に欠損が生じる材料（B-20及び21）を得ることが表3からわかる。

#### （実施例4）

出発原料として純Mg粉末（平均粒子径：223μm）とSi粉末（平均粒子径：105μm）とを準備し、表4に示す配合組成となるように両者を混合して、混合粉末を得た。得られた混合粉末を直径34mmの円形金型に充填し、面圧6t/cm<sup>2</sup>の荷重を付与して圧粉成形体A-16~A-22を作製した。なお、圧粉成形体A-16~22の空孔率は、本発明が規定する範囲を満足する8.3~10.7%であった。

得られた圧粉成形体A-16~22を、窒素ガス（ガス流量：3dm<sup>3</sup>/min）を流入した管状炉であって、炉内温度を580℃に管理した管状炉に挿入して、15分間加熱・保持し、その後直ちに粉末鍛造法によって相対密度99%以



上に固化して複合材料B-22～B-28を得た。なお、粉末鍛造法の条件は、金型温度：250℃、面圧：8 t/cm<sup>2</sup>とし、固化体と金型との凝着防止の観点から金型壁面に水溶性潤滑剤を塗布した。

#### <平均腐食速度>

得られた複合材料B-22～B-28について、平均腐食速度を測定した。これは、各々の材料B-22～B-28から、立方体（10mm×10mm×厚さ10mm）を機械加工により採取した後、エメリー紙で研磨して試験片を得た。この試験片を5%塩水噴霧試験（100hr）による耐食性評価を行った。試験前後の重量変化量から平均的な腐食速度を算出し、耐食性評価の指標とした。この結果も表4に示す。なお、表4には、Mg<sub>2</sub>Si量（配合組成からの計算値）も示す。

表4. 圧粉成形体A-16～22及び複合材料B-22～28の特性

Run No.	配合組成 (mass%)		圧粉成形体	複合材料	Mg <sub>2</sub> Si (mass%)	平均腐食速度 (g/m <sup>2</sup> /hr)
	Si	Mg				
22	2	98	A-16	B-22	5.4	0.07
23	3	97	A-17	B-23	8.2	0.05
24	5	95	A-18	B-24	13.6	0.03
25	10	90	A-19	B-25	27.3	0.02
26	20	80	A-20	B-26	54.6	0.01
27	0	100	A-21	B-27	0	0.19
28	1	99	A-22	B-28	2.7	0.16

複合材料B-22～26は優れた耐食性を有することが表4からわかる。一方、Mg<sub>2</sub>Si量が少ない材料B-27及び28はその耐食性が低いことがわかる。

#### (実施例101)

出発原料として純Mg粉末（平均粒径：168μm）85重量部とSi粉末（平均粒径：5.8μm）15重量部とを準備した。双方を配合した後、回転ボールミルを用いて5時間機械的に粉砕・混合・圧着処理を施して、複合粉末X-101を得た。得られた複合粉末X-101を直径34mmの円形金型に充填し、

面圧  $6 \text{ t/cm}^2$  の荷重を付与して圧粉成形体 A-101 を作製した。

また、圧粉成形体 A-101 と同一組成ではあるが、回転ボールミル：5 時間の処理を行わずに、圧粉成形体 A-102 を作製した。

圧粉成形体 A-101 とは別個に、次のような管状炉を準備した。即ち、窒素ガス（ガス流量： $3 \text{ dm}^3/\text{min}$ ）を流入した管状炉であって、その炉内温度を表 1 に示す  $100 \sim 500^\circ\text{C}$  近辺に管理した状態の管状炉を準備した。この管状炉に上述で得られた圧粉成形体 A-101 又は A-102 を挿入して 5 分間加熱保持した後、直ちに粉末鍛造法によって相対密度 99% 以上に固化してマグネシウム基複合材料 B-101～B-110 を得た。なお、粉末鍛造法の条件は、金型温度： $250^\circ\text{C}$ ；及び面圧： $8 \text{ t/cm}^2$  であり、固化体と金型との凝着防止の観点から金型壁面には水溶性潤滑剤を塗布した。

表 101 に、上記で得られた圧粉成形体 A-101 又は A-102 及びマグネシウム基複合材料 B-101～B-110 の特性を示す。表 101 において、「 $\text{Mg}_2\text{Si}$  の有無」は、X 線回折により観察した。また、「硬度」は、スケール E のロックウェル測定器により測定した値である。

表 101. 圧粉成形体 A-101～102 及び複合材料 B-102～110 の特性

Run No.	回転ボールミル処理	圧粉成形体	加熱温度 ( $^\circ\text{C}$ )	複合材料	$\text{Mg}_2\text{Si}$ の有無	硬度 HRE
101	有り	A-101	150	B-102	有り	113
102	有り	A-101	205	B-102	有り	110
103	有り	A-101	262	B-103	有り	108
104	有り	A-101	300	B-104	有り	105
105	有り	A-101	343	B-105	有り	102
106	有り	A-101	415	B-106	有り	90
107	有り	A-101	500	B-107	有り	81
108	有り	A-101	95	B-108	なし	45
109	なし	A-102	157	B-109	なし	42
110	なし	A-102	342	B-110	なし	44

Run No-101～105 は、本発明にしたがった複合粉末を用いており、且つ加熱温度も  $150^\circ\text{C} \sim 343^\circ\text{C}$  と低温で、高硬度の複合材料を得ることができた。Run No. 106～107 は、本発明にしたがった複合粉末を用いて

いるため、 $Mg_2Si$ の発生は確認できたが、その硬度は所望のものよりは低下していた。これは、加熱温度が高すぎて $Mg_2Si$ 粒子が粗大成長したためと考えられる。さらに、Run No. 108は、本発明にしたがった複合粉末を用いているが、加熱温度が低すぎるため、 $Mg_2Si$ の発生は確認できず、勿論、硬度も不十分なものであった。Run No. 109～110は、本発明にしたがった複合粉末を用いておらず、且つ加熱温度が低すぎるため、 $Mg_2Si$ の発生は確認できなかった。勿論、硬度も不十分なものであった。

#### (実施例102)

出発原料として、AZ91Dマグネシウム合金粉末（平均粒子径： $61\mu m$ ；公称組成： $Mg-9Al-1Zn/mass\%$ ）90重量部とSi粉末（平均粒子径： $64\mu m$ ）10重量部とを準備した。双方を配合した後、振動ボールミルを用いて4時間、機械的に粉碎・混合・圧着処理を施して、複合粉末を得た。得られた複合粉末を直径34mmの円形金型に充填し、面圧 $6t/cm^2$ の荷重を付与して圧粉成形体A-103を作製した。

また、圧粉成形体A-103と同一組成ではあるが、振動ボールミル：4時間の処理を行わずに、圧粉成形体A-104を作製した。

圧粉成形体A-103又はA-104とは別個に、次のような管状炉を準備した。即ち、窒素ガス（ガス流量： $3dm^3/min$ ）を流入した管状炉であって、その炉内温度を表1に示す $80\sim 530^\circ C$ 近辺に管理した状態の管状炉を準備した。この管状炉に上述で得られた圧粉成形体A-103又はA-104を挿入して5分間加熱保持した後、直ちに粉末鍛造法によって相対密度99%以上に固化してマグネシウム基複合材料B-111～B-120を得た。なお、粉末鍛造法の条件は、金型温度： $250^\circ C$ ；及び面圧： $8t/cm^2$ であり、固化体と金型との凝着防止の観点から金型壁面には水溶性潤滑剤を塗布した。

表102に、上記で得られた圧粉成形体A-103又はA-104及びマグネシウム基複合材料B-111～B-120の特性を示す。表102において、「 $Mg_2Si$ の有無」は、X線回折により観察した。また、「硬度」は、上述と同様に、スケールEのロックウェル測定器により測定した値である。

表 102. 圧粉成形体 A-103~104 及び複合材料 B-111~120 の特性

Run No.	振動ボールミル処理	圧粉成形体	加熱温度 (°C)	複合材料	Mg <sub>2</sub> Si の有無	硬度 HRE
111	有り	A-103	160	B-111	有り	107
112	有り	A-103	197	B-112	有り	106
113	有り	A-103	248	B-113	有り	103
114	有り	A-103	302	B-114	有り	101
115	有り	A-103	346	B-115	有り	98
116	有り	A-103	422	B-116	有り	83
117	有り	A-103	525	B-117	有り	75
118	有り	A-103	80	B-118	なし	66
119	なし	A-104	159	B-119	なし	64
120	なし	A-104	338	B-120	なし	62

Run No. 111~115 は、本発明にしたがった複合粉末を用いており、且つ加熱温度も 150°C~346°C と低温で、高硬度の複合材料を得ることができた。Run No. 116~117 は、本発明にしたがった複合粉末を用いているため、Mg<sub>2</sub>Si の発生は確認できたが、その硬度は所望のものよりは低下していた。これは、加熱温度が高すぎて Mg<sub>2</sub>Si 粒子が粗大成長したためと考えられる。さらに、Run No. 118 は、本発明にしたがった複合粉末を用いているが、加熱温度が低すぎるため、Mg<sub>2</sub>Si の発生は確認できず、勿論、硬度も不十分なものであった。Run No. 109~110 は、本発明にしたがった複合粉末を用いておらず、且つ加熱温度が低すぎるため、Mg<sub>2</sub>Si の発生は確認できなかった。勿論、硬度も不十分なものであった。

#### (実施例 103)

純 Mg (純度 99.85%) 製円板 (直径 50 mm、厚さ 3 mm) 及び実施例 101 の複合粉末 X-101 を準備した。円板の片面に複合粉末 X-101 を載せた状態を調製し、これを窒素ガス (ガス流量: 3 dm<sup>3</sup>/min) を流入させた 160°C に管理した炉に挿入して 5 分間加熱保持した。その後、油圧プレスを用いて面圧 8 t/cm<sup>2</sup> を付与して、マグネシウム基複合粉末がマグネシウム円板上に密着したクラッド板材を作製した。これを再度、窒素ガス雰囲気下の炉に

挿入して温度：250℃、保持時間：10分の熱処理を施した。

得られた複合材料について、X線回折による $Mg_2Si$ ピークの有無を確認すると共に、エメリー紙で研磨した後、5%塩水噴霧試験(100hr)による耐食性評価を行った。試験前後の重量変化量から平均的な腐食速度を算出し、耐食性評価の指標とした。

複合粉末X-101を載せてクラッド化した側の表面は、X線回折の結果、 $Mg_2Si$ のピークが確認された。また、光学顕微鏡観察によるとマグネシウム基複合材料と基材のマグネシウムとは良好な結合状態にあった。一方、複合粉末X-101を載せていない側の表面は、XRDの結果、 $Mg_2Si$ のピークが観察されず、マグネシウムのピークのみであった。

耐食性試験の結果、クラッド化した側の表面での平均腐食速度は $0.014\text{ g/m}^2/\text{hr}$ であるのに対して、クラッド化していないMg板材では $0.21\text{ g/m}^2/\text{hr}$ であった。即ち、マグネシウム基複合材料のクラッド化によって耐食性が著しく向上することを確認した。

#### 産業上の利用の可能性

本発明のマグネシウム基複合材料は、軽量化に加えて、高強度・高耐摩耗性・高耐食性を有することから、例えばそれらの特性が同時に望まれる自動車用部品や家電部品などの構造用部品材料；及び介護用ベッド、車椅子、杖、歩行車などの医療用福祉用具又は保護具として利用することができる。

さらに、本発明の製造方法で用いるマグネシウム基複合粉末は、次のように応用することができる。即ち、マグネシウム合金板上に乗せた状態で常温あるいは温間で加圧・圧縮／圧延等の塑性加工を施して、その後、本発明で用いた加熱工程を設けることによりマグネシウム合金板上に本発明のマグネシウム基複合粉末が圧着したクラッド板材を作製することができる。即ち、マグネシウム合金板表面にのみ、 $Mg_2Si$ 粒子が分散したクラッド板材であって、該 $Mg_2Si$ 粒子がマグネシウム合金板と強固に結合している板材を調製することができる。このクラッド板材は $Mg_2Si$ 粒子粒子の均一分散によって優れた耐食性・耐摩耗性を有し、軽量配管等の構造用部品として使用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス粉末とシリコン (Si) 粉末とを配合して混合粉末を準備する工程；該混合粉末を容器に充填し加圧することで空孔率が35%以下の圧粉成形体を作製する工程；及び該圧粉成形体を不活性ガス雰囲気又は真空中で加熱保持して、前記マトリックス粉末中のMgとSi粉末との反応によってマグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ ) を生成する工程を有するマグネシウム基複合材料の製造方法。
2. 前記 $Mg_2Si$ は、前記マグネシウム基複合材料に分散されている請求項1記載の方法。
3. 前記準備工程において、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) は、36.6 / 63.4以下である請求項1又は2記載の方法。
4. 前記加熱を、350℃以上で行う請求項1～3のいずれか1項記載の方法。
5. 前記 $Mg_2Si$ は、前記マグネシウム基複合材料を100wt%としたとき、3wt%以上である請求項1～4のいずれか1項記載の方法。
6. マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス粉末とシリコン (Si) 粉末とを配合してなるマグネシウム基複合材料前駆体であって、該前駆体の空孔率が35%以下であるマグネシウム基複合材料前駆体。
7. 前記前駆体が、示差走査熱量分析 (DSC) 測定において、 $Mg_2Si$ 由来の発熱ピークを350～650℃に有する請求項6記載の前駆体。
8. 前記前駆体は、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が36.6 / 63.4以下である請求項6又は7記載の前駆体。
9. マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス粉末とシリコン (Si) 粉末とを配合してなるマグネシウム基複合材料前駆体であって、該前駆体は、示差走査熱量分析 (DSC) 測定において、 $Mg_2Si$ 由来の発熱ピークを350～650℃に有するマグネシウム基複合材料前駆体。
10. 前記前駆体は、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が36.6 / 63.4以下である請求項9記載の前駆体。
11. マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス粉末とシリコン (Si)

i) 粉末とを配合して混合粉末を準備する工程；及び該混合粉末を容器に充填し加圧することで空孔率が35%以下のマグネシウム基複合材料前駆体を作製する工程を有するマグネシウム基複合材料前駆体の製造方法。

12. 前記準備工程において、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) は、36.6 / 63.4以下である請求項11記載の方法。

13. マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス中にマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)が分散してなるマグネシウム基複合材料であって、以下のA)及びB)から選ばれる少なくとも1種の特性を有するマグネシウム基複合材料：

A) 前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度(Eスケール)が40以上95以下であるか、及び／又は前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度(Eスケール)が前記マグネシウム基複合材料のマグネシウムシリサイドを除いた素地材料のロックウェル硬度(Eスケール)よりも20以上40以下の値で大きい；及び

B) 前記マグネシウム基複合材料の引張強度が100MPa以上280MPa以下、及び／又は前記マグネシウム基複合材料の引張強度が前記素地材料の引張強度よりも20MPa以上50MPa以下の値で大きい。

14. 前記Mg<sub>2</sub>Siは、前記マグネシウム基複合材料を100wt%としたとき、3wt%以上である請求項13記載の材料。

15. マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合してSiがマトリックス粉末中に分散してなる複合粉末を準備する工程；及び該複合粉末を不活性ガス雰囲気又は真空中で加熱保持してマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)を生成する工程を有するマグネシウム基複合材料の製造方法。

16. 前記準備工程後に、前記複合粉末を容器に充填し加圧して圧粉成形体を作製する工程をさらに有し、該圧粉成形体を加熱保持してマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)を生成する工程を有する請求項15記載の方法。

17. 前記Mg<sub>2</sub>Siは、前記マグネシウム基複合材料に分散されている請求項15又は16記載の方法。

18. 前記準備工程は、a) 前記Si粉末と前記マトリックス粉末とを配合して配合粉末を得る工程；及びb) 配合粉末を粉碎及び／又は圧着及び／又は破砕する工程を有する請求項15～17のいずれか1項記載の方法。

19. 前記準備工程は、前記b) を複数回繰り返す工程をさらに有する請求項18記載の方法。

20. 前記準備工程の前記b) の工程を、粉碎機を用いて行う請求項18又は19記載の方法。

21. 前記粉碎機は、ボールメディアによる衝撃エネルギーを利用した機械的な粉碎処理能力を有する請求項20記載の方法。

22. 前記粉碎機は、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルからなる群から選ばれる請求項20又は21記載の方法。

23. 前記準備工程において、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) は、36.6 / 63.4以下である請求項15～22のいずれか1項記載の方法。

24. 前記加熱を、150℃以上350℃以下で行う請求項15～23のいずれか1項記載の方法。

25. 前記 $Mg_2Si$ は、前記マグネシウム基複合材料を100wt%としたとき、3wt%以上である請求項15～24のいずれか1項記載の方法。

26. マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合してなり且つ前記マトリックス粉末中に前記Si粉末が分散されてなるマグネシウム基複合材料前駆体。

27. 前記前駆体が、示差走査熱量分析(DSC)測定において、 $Mg_2Si$ 由来の発熱ピークを150～350℃に有する請求項26記載の前駆体。

28. 前記前駆体は、(Si粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が36.6 / 63.4以下である請求項26又は27記載の前駆体。

29. マグネシウム(Mg)を有してなるマトリックス粉末とシリコン(Si)粉末とを配合してなるマグネシウム基複合材料前駆体であって、該前駆体は、示差走査熱量分析(DSC)測定において、 $Mg_2Si$ 由来の発熱ピークを150～350℃に有するマグネシウム基複合材料前駆体。



30. 前記前駆体は、(Si 粉末の重量) / (マトリックス粉末中のMgの重量) が 36.6 / 63.4 以下である請求項 29 記載の前駆体。

31. マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス粉末とシリコン (Si) 粉末とを配合して Si がマトリックス粉末中に分散してなる複合粉末を準備する工程 ; 及び該複合粉末を容器に充填し加圧してマグネシウム基複合材料前駆体を作製する工程を有するマグネシウム基複合材料前駆体の製造方法。

32. 前記準備工程は、a) 前記 Si 粉末と前記マトリックス粉末とを配合して配合粉末を得る工程 ; 及び b) 配合粉末を粉砕及び / 又は圧着及び / 又は破碎する工程を有する請求項 31 記載の方法。

33. 前記準備工程は、前記 b) を複数回繰り返す工程をさらに有する請求項 32 記載の方法。

34. 前記準備工程の前記 b) の工程を、粉砕機を用いて行う請求項 32 又は 33 記載の方法。

35. 前記粉砕機は、ボールメディアによる衝撃エネルギーを利用した機械的な粉砕処理能力を有する請求項 34 記載の方法。

36. 前記粉砕機は、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルからなる群から選ばれる請求項 34 又は 35 記載の方法。

37. 前記準備工程において、(Si 粉末の重量) / (マトリックス粉末中の Mg の重量) は、36.6 / 63.4 以下である請求項 31 ~ 36 のいずれか 1 項記載の方法。

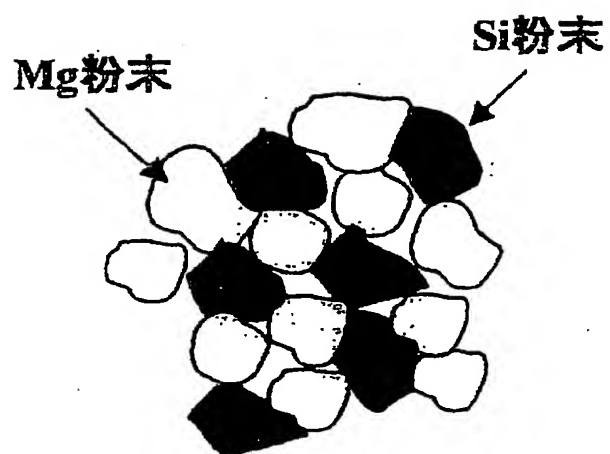
38. マグネシウム (Mg) を有してなるマトリックス中にマグネシウムシリサイド ( $Mg_2Si$ ) が分散してなるマグネシウム基複合材料であって、以下の A) 及び B) から選ばれる少なくとも 1 種の特性を有するマグネシウム基複合材料 :

A) 前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度 (E スケール) が 40 以上 105 以下であるか、及び / 又は前記マグネシウム基複合材料のロックウェル硬度 (E スケール) が前記マグネシウム基複合材料のマグネシウムシリサイドを除いた素地材料のロックウェル硬度 (E スケール) よりも 20 以上 80 以下の値で大きい ; 及び

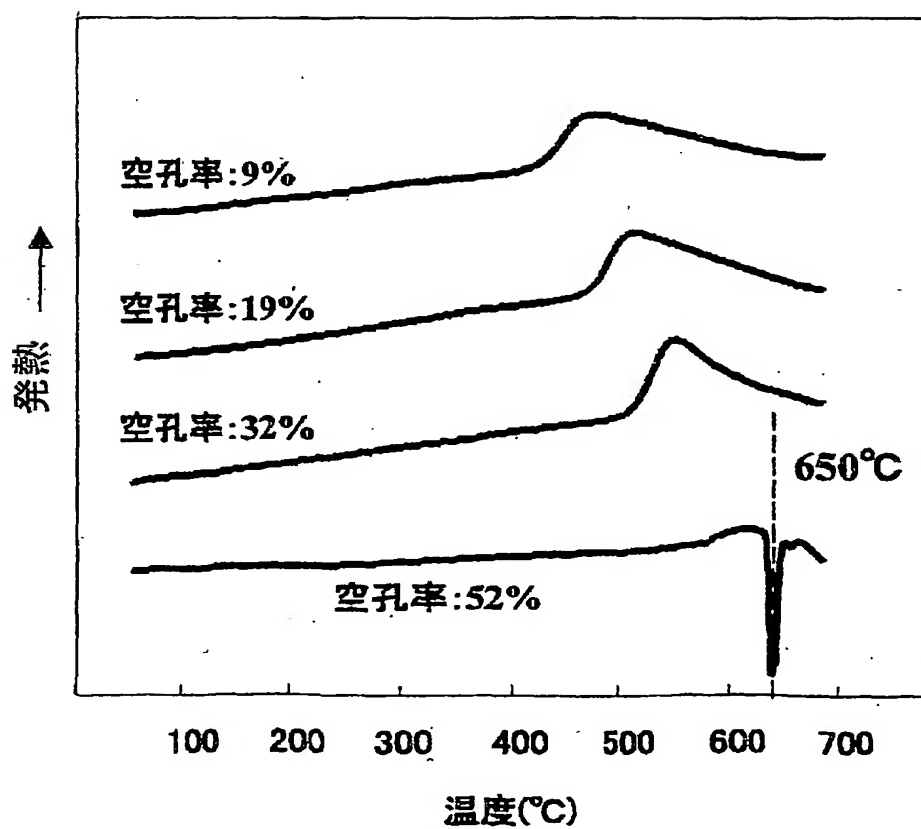
B) 前記マグネシウム基複合材料の引張強度が100MPa以上350MPa以下、及び／又は前記マグネシウム基複合材料の引張強度が前記素地材料の引張強度よりも20MPa以上100MPa以下の値で大きい。

39. 前記 $Mg_2Si$ は、前記マグネシウム基複合材料を100wt%としたとき、3wt%以上である請求項38記載の材料。

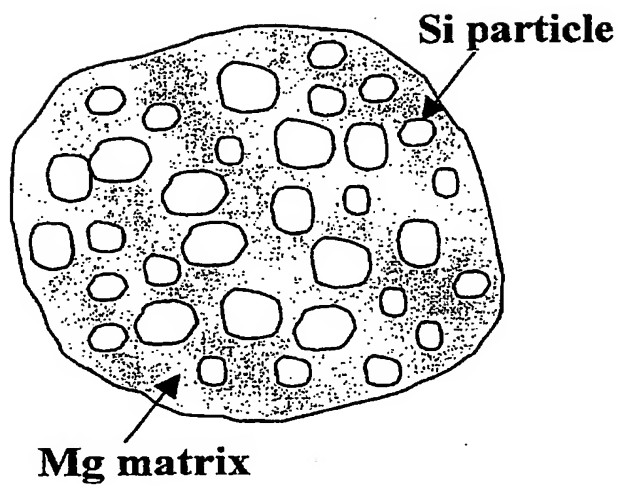
第 1 図



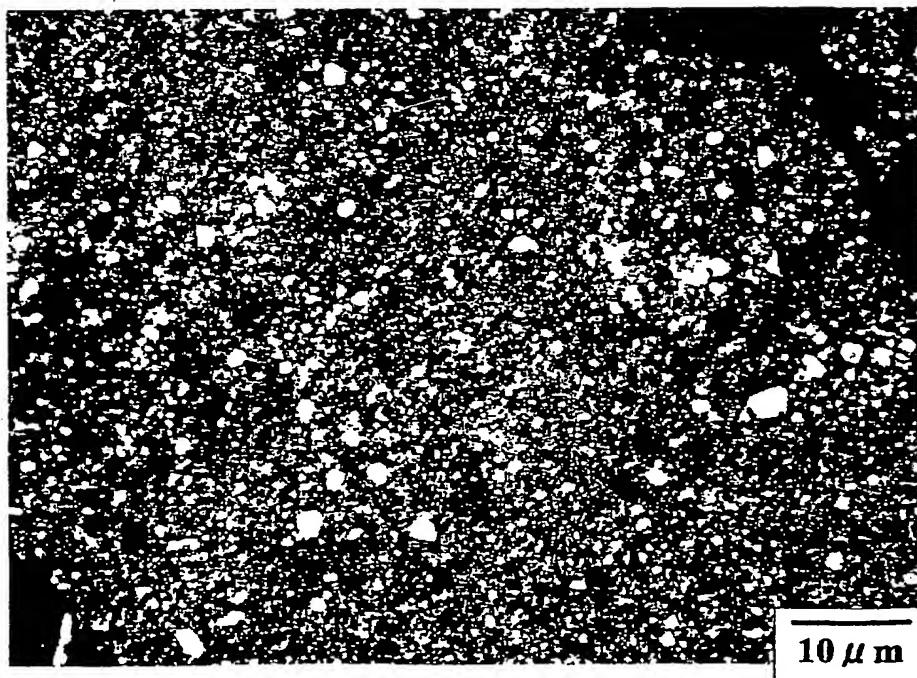
第 2 図



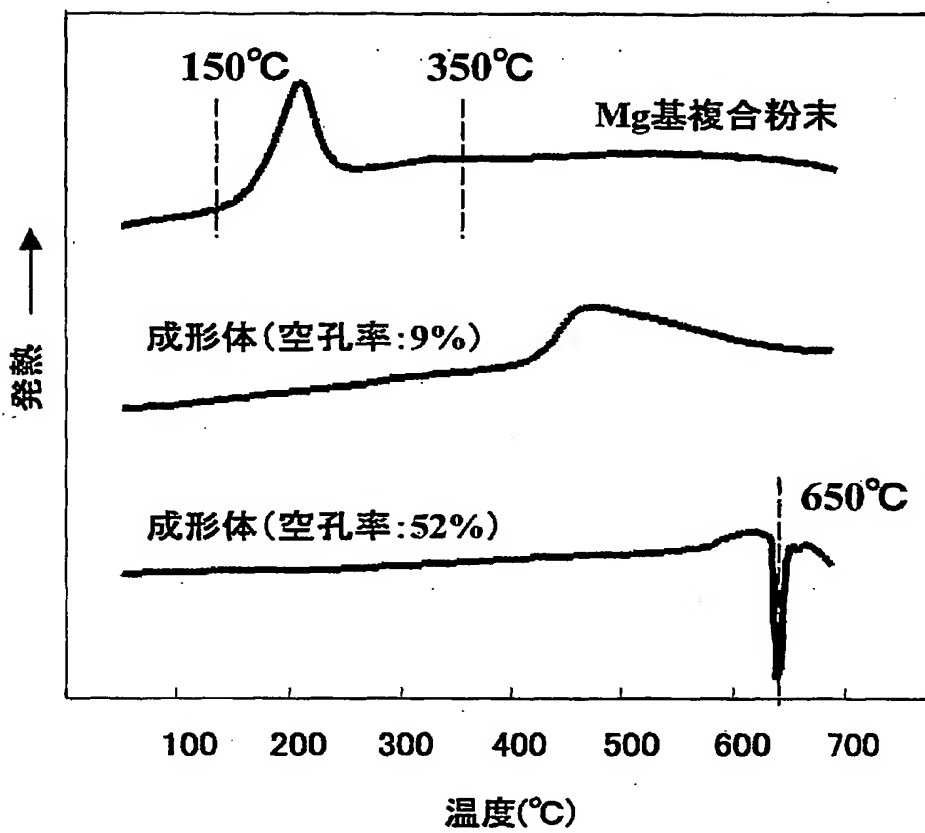
第 3 図



第 4 図



第 5 图



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2002年03月26日 (26. 03. 2002) 火曜日 17時25分37秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v))	本国際出願に関し、  近藤 勝義は、 本国際出願の請求項に記載された対象が以下のよう に開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2001年03月28日 (28. 03. 2001)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	日本金属学会講演概要
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のため になされたものである。:	すべての指定国

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02968

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22C1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C1/04-1/05, 1/09-1/10, 23/00-23/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Hideki OGINUMA et al., Mg <sub>2</sub> Si no Koso Gosei ni Oyobosu Genryo Funmatsu no Eikyo, Funtai Funmatsu Yakin Kyokai Koen Gaiyoshu, 22 May, 2001 (22.05.01), Heisei 13nendo Shunki, page 152	1-14
Y	Katsuyoshi KONDO et al., Mg <sub>2</sub> Si Kinzokukan Kagobutsu no Koso Gosei ni Oyobosu Keisei Atsuryoku no Eikyo, Funtai Funmatsu Yakin Kyokai Koen Gaiyoshu, 22 May, 2001 (22.05.01), Heisei 13nendo Shunki, page 153	1-14
Y	Katsuyoshi KONDO et al., Bulk Mechanical Alloying ni yori Sakuseishita Mg-33.3at%Si Funmatsu no Hanno Seisei Kyodo, Funtai Funmatsu Yakin Kyokai Koen Gaiyoshu, 18 October, 2000 (18.10.00), Heisei 12nendo Shuki, page 156	15-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2002 (10.06.02)Date of mailing of the international search report  
25 June, 2002 (25.06.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02968

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Katsuyoshi KONDO et al., Koso Goseiho o Riyoshita Mg <sub>2</sub> Si Bunsan Keikinzoku Zairyo no Sakusei, Funtai Funmatsu Yakin Kyokai Koen Gaiyoshu, 22 May, 2001 (22.05.01), Heisei 13nendo Shunki, page 154	15-39
A	JP 3035615 B1 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 24 April, 2000 (24.04.00), (Family: none)	1-39
A	JP 2000-54009 A (Yazaki Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), (Family: none)	1-39



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C 1/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C 1/04-1/05, 1/09-1/10, 23/00-23/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	荻沼秀樹ら, Mg <sub>2</sub> Si の固相合成に及ぼす原料粉末の影響, 粉体粉末冶金協会講演概要集, 2001. 05. 22, 平成13年度春季, p. 152	1-14
Y	近藤勝義ら, Mg <sub>2</sub> Si 金属間化合物の固相合成に及ぼす成形圧力の影響, 粉体粉末冶金協会講演概要集, 2001. 05. 22, 平成13年度春季, p. 153	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.02

国際調査報告の発送日

25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅



4 K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	近藤勝義ら, バルクメカニカルアロイングにより作製したMg-33.3at% Si 粉末の反応生成挙動, 粉体粉末冶金協会講演概要集, 2000. 10. 18, 平成12年度秋季, p. 156	15-39
Y	近藤勝義ら, 固相合成法を利用したMg <sub>2</sub> Si分散軽金属材料の作製, 粉体粉末冶金協会講演概要集, 2001. 05. 22, 平成13年度春季, p. 154	15-39
A	JP 3035615 B1 (工業技術院長) 2000. 04. 24 (ファミリーなし)	1-39
A	JP 2000-54009 A (矢崎総業株式会社) 2000. 02. 22 (ファミリーなし)	1-39